

**DIAMOND SINGLE CRYSTAL LITTLE IN DEFECT AND SYNTHETIC METHOD THEREFOR****Publication number:** JP9165295**Publication date:** 1997-06-24**Inventor:** SUMIYA HITOSHI; TODA NAOHIRO; SATO SHUICHI**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- international:** *B01J3/06; C30B11/00; C30B29/04; B01J3/06; C30B11/00; C30B29/04; (IPC1-7): C30B29/04; B01J3/06; C30B11/00***- European:** B01J3/06B**Application number:** JP19950312579 19951130**Priority number(s):** JP19950312579 19951130; JP19940300595 19941205; JP19950287972 19951009**Also published as:**

EP0715885 (A)

US5908503 (A)

EP0715885 (A)

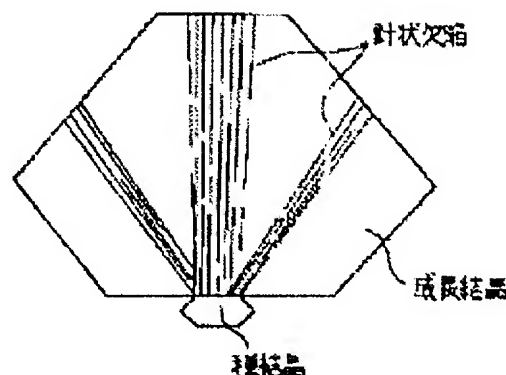
EP0715885 (B)

Report a data error he

**Abstract of JP9165295**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a diamond single crystal simply and surely, capable of being effectively used for the usages as a spectrophotometric crystal in an X-ray region or an electronic material, little in defect and distortion.

**SOLUTION:** This method for producing a diamond single crystal little in defect by growing a new diamond crystal on a diamond seed crystal by a temperature difference method, is to use the diamond single crystal without having a defect as the seed crystal, and further as necessary to heat-treat the obtained crystal in a low pressure non-oxidizing atmosphere at 1,100-1,600 deg.C. By these methods, the IIa-type diamond single crystal little in defect and having almost no distortion such as having  $\leq 3 \times 10^{-5}$  /cm<sup>3</sup> etch pits due to a needle-like defect, is obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165295

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04			C 3 0 B 29/04	U
B 0 1 J 3/06			B 0 1 J 3/06	R
C 3 0 B 11/00			C 3 0 B 11/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-312579

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(31) 優先権主張番号 特願平6-300595

(32) 優先日 平6(1994)12月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-287972

(32) 優先日 平7(1995)10月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 戸田 直大

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 佐藤 周一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

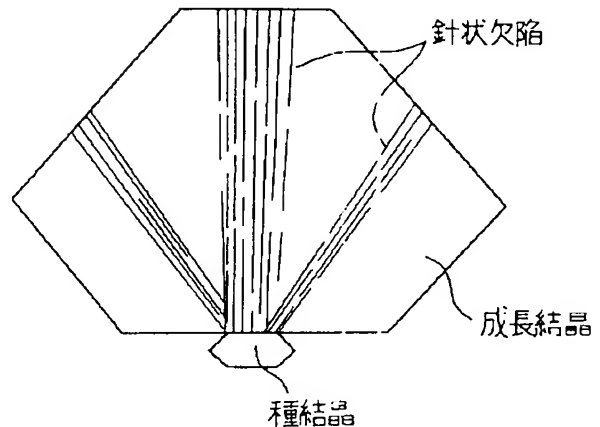
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 低欠陥ダイヤモンド単結晶及びその合成方法

(57) 【要約】

【課題】 X線領域での分光結晶や、電子材料的な用途に効率よく用いることのできる、低欠陥でかつ歪みの少ないダイヤモンド単結晶を容易、確実に製造する方法を提供する。

【解決手段】 温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、結晶欠陥がないダイヤモンドの単結晶を用いることを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法であり、更に場合に応じて低圧の非酸化性雰囲気中で1100～1600℃の温度で熱処理することを特徴とする方法である。これらの方法により、針状欠陥によるエッチビットが $3 \times 10^5$  ケ/  $\text{cm}^2$  以下であるような、欠陥が少なく歪みも殆んどない良質なIIa型ダイヤモンド単結晶が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 針状欠陥によるエッチピットが $3 \times 10^5$ ヶ/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする無色透明な低欠陥IIa型の合成ダイヤモンド単結晶。

【請求項2】 大きさが0.1カラット以上である請求項1に記載の無色透明な低欠陥IIa型合成ダイヤモンド単結晶。

【請求項3】 モノクロメーター又は半導体基板用の請求項1又は2に記載の無色透明な低欠陥IIa型合成ダイヤモンド単結晶。

【請求項4】 温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、結晶欠陥がないダイヤモンドの単結晶を用いることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項5】 種結晶に、X線トポグラフにより結晶欠陥が認められないダイヤモンドを用いることを特徴とする請求項4に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項6】 温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、少なくとも新たなダイヤモンド結晶を成長させる表面に、結晶欠陥がないダイヤモンドの単結晶を用いることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項7】 種結晶の表面に、少なくとも新たなダイヤモンド結晶を成長させる表面に、X線トポグラフにより結晶欠陥が認められないダイヤモンドを種結晶に用いることを特徴とする請求項6に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項8】 種結晶の表面に、少なくとも新たなダイヤモンド結晶を成長させる表面に、エッチングテストにより結晶欠陥が認められないダイヤモンドを種結晶に用いることを特徴とする請求項6に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項9】 温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、温度差法で合成したダイヤモンド単結晶より結晶欠陥のない部分を切り出した結晶片を用いることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項10】 温度差法で合成したダイヤモンド単結晶を、X線トポグラフにより結晶欠陥の分布状態を調べ、その結果より結晶欠陥がない部分を切り出して、種結晶とすることを特徴とする請求項9に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項11】 温度差法で合成したダイヤモンド単結

晶を板状に切り出し、この表面の結晶欠陥の分布状態をX線トポグラフにより調べ、その結果より表面に結晶欠陥がない部分を切り出して、種結晶とすることを特徴とする請求項9に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項12】 温度差法で合成したダイヤモンド単結晶を板状に切り出し、この表面の結晶欠陥の分布状態をエッチングテストにより調べ、その結果より表面に結晶欠陥がない部分を切り出して、種結晶とすることを特徴とする請求項9に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項13】 温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、種結晶に歪が認められないダイヤモンドを用いることを特徴とする請求項(1)～(3)の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項14】 種結晶に、偏光顕微鏡観察で結晶内に歪が認められないダイヤモンドを用いることを特徴とする請求項13に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項15】 請求項4～14の何れかに記載の方法により得られた低欠陥ダイヤモンド単結晶を低圧の非酸化性雰囲気中で1100℃以上1600℃以下の温度で加熱処理することを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

【請求項16】 加熱処理する前のダイヤモンド単結晶に弗硝酸処理を施すか、及びまたは加熱処理後のダイヤモンド単結晶にグラファイト成分除去処理を施すことを特徴とする請求項15に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

【請求項17】 非酸化性雰囲気は酸素の分圧が10 Torr以下であることを特徴とする請求項15、又は16記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

【請求項18】 非酸化性雰囲気は、水素を含むガスによるプラズマであることを特徴とする請求項15～17の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

【請求項19】 0.1c t以上のダイヤモンド単結晶を、低圧の非酸化性雰囲気中で1100℃以上1600℃以下の温度で加熱処理することを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

【請求項20】 加熱処理前のダイヤモンド単結晶は、IIa型の合成ダイヤモンド単結晶であるか、及びまたは結晶性が理論X線回折強度曲線の半値幅の5倍以内の合成ダイヤモンド単結晶であることを特徴とする請求項19記載の製造方法。

【請求項21】 加熱処理する前のダイヤモンド単結晶に弗硝酸処理を施すか、及びまたは加熱処理後のダイヤモンド単結晶にグラファイト成分除去処理を施すことを

特徴とする請求項19又は20記載の製造方法。

【請求項22】 非酸化性雰囲気は酸素の分圧が10 Torr以下であることを特徴とする請求項19～21の何れかに記載の製造方法。

【請求項23】 非酸化性雰囲気は、水素を含むガスによるプラズマであることを特徴とする請求項19～22の何れかに記載の製造方法。

【請求項24】 請求項19～23の何れに記載の製造方法によって製造されたことを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学部品、分光結晶、モノクロメーター、レーザー窓材、アンビル、半導体基板などに用いられる結晶欠陥や歪の少ない高品質ダイヤモンド単結晶及びその合成方法に関するものである。更に本発明は分光用結晶、耐熱半導体、大電力デバイス基板等として用いられる低欠陥ダイヤモンド単結晶及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは高硬度、高強度で熱伝導性、耐食性にも優れ、光の透過性がよい。このことからダイヤモンド結晶は、ヒートシンク、線引き用ダイス、精密加工用バイト、光学部品、レーザー窓、超高圧発生用アンビル、など幅広い用途に適用されている。天然に産出するダイヤモンドは、そのほとんどがIa型と呼ばれ、窒素を1000ppm程度含む。このダイヤモンドの窒素は凝集した形で結晶内に分布するため、結晶欠陥や内部歪が大きく、また、赤外領域にこの窒素による光の吸収がある。また原石により、バラツキが大きい。そのため、適用できる用途がヒートシンクや工具関係に限られていた。また、窒素不純物が数ppm以下の高純度品はIIa型とよばれ、このようなダイヤモンドは天然産出総量の約2%程度と非常に希少なものである。天然のIIa型ダイヤモンドは不純物が少なく、無色透明で光の透過特性が優れているため、光学部品、レーザー窓材等に用いられている。しかしながら、地球内部での複雑な成長過程を経てきたことを反映し、結晶内部に欠陥や、歪がかなり多く残留する。このため、モノクロメーターや半導体基板など高度な結晶性が要求され用途には適用できない。また、天然のIIa型は産出量が少なく、極めて高価なもので、入手しにくいという問題もある。

【0003】超高圧高温下で人工的に合成される通常のダイヤモンドはIb型と呼ばれ、数100ppmの窒素を含む。この窒素は、ダイヤモンド結晶中に孤立置換型不純物として含まれるため、赤外領域および紫外領域に窒素不純物による光の吸収があり、光学部品や窓材には使えない。また、結晶内部で窒素の分布に大きなムラがあり、そのため結晶内に欠陥や歪が多い。又、この種のダイヤモンド単結晶中の針状欠陥は $10^6$ ヶ/cm<sup>2</sup>以

上であった。一方、ダイヤモンド合成時に、溶媒中にAlやTiなどの窒素ゲッターを添加することで、窒素を数ppm程度にまで除去できることが知られている。しかし、窒素ゲッターを溶媒中に添加すると一般に結晶中に内包物が多く取り込まれやすくなり、良質な結晶の歩留まりが大きく低下する。このため、従来の合成IIa型ダイヤモンドは天然のIIa型ダイヤモンドより、製造コストが大幅に高くなり、工業生産は行われていなかった。しかし、本発明者らは、窒素除去効率の高いIVa族元素を窒素ゲッターとし、同時に内包物が結晶中に取り込まれないように工夫することで、窒素量0.1ppm以下の、内包物の無いIIa型ダイヤモンドの安定合成が可能であることを見いだした。

【0004】従来、ダイヤモンドは宝飾、研削砥石、ヒートシンク、音響振動板等に用いられてきた。近年、上記の他にX線領域での分光用結晶や、半導体ダイヤモンド基板などが新たな用途としてクローズアップされてきた。これらには、ダイヤの持つ優れた物性を極限まで高めた状態で用いられるため、低欠陥のダイヤモンドが必要とされている。低欠陥ダイヤモンドは、天然結晶では比較的少ない。人工的に高圧を用いて合成されるダイヤモンド、特にその中でもIIa型といわれる不純物窒素量の非常に少ないダイヤモンドは、欠陥の少ないことが報告されているため、従来低欠陥ダイヤモンドが必要とされる分野では、上記人工ダイヤモンドがよく用いられてきた。しかし更に低欠陥のダイヤモンドを必要とされつつある。現状では比較的欠陥の少ない人工ダイヤモンドの中から探し出して用いており、要求に耐える程の結晶性を持つダイヤモンドは、数が非常に少なく高価となる。

【0005】一方で、ダイヤモンドの質を改善するために、ダイヤモンドを様々な状態で後処理する事が知られている。例えば研削砥石の砥粒として用いられるダイヤモンド結晶粒の後処理としては特開昭62-107088号公報の水素プラズマ処理により原料砥粒表面の改質を行うことや、特開平7-165494号公報の介在物含有部分を分離除去した後、還元性雰囲気中で加熱処理して靱性を向上することが提案されている。宝飾に関しては、主として多彩な色彩をつけるなどのために、放射線や中性子線照射、電子線照射による欠陥導入後、300～800℃で加熱処理することにより、多彩な色彩をつけられることが知られている（「原子力工業」，第40巻第7号71頁、1994年）。これらの処理は、電子線照射などによる炭素原子の低位置からの僅かなずれなどを回復させるのではないかとされている。しかし歪みなどの、炭素原子の低位置からの大きなずれに対しては、回復の例がない。

【0006】一方、電子材料的な用途には結晶性を変えることを目的とした報告が幾つかある。例えば特開平2-77176号公報では、破壊試験機の押圧子によるリ

ングクラック形成後、600℃の水素プラズマ処理を施すことでダイヤモンド表面に多数の結晶欠陥を設け、発光強度を増大させる例がある。また酸素処理後に水素プラズマ処理することにより、その上に形成された金属との界面を改質して良好なショットキ接合を形成した例（特開平5-24990号公報）、酸素雰囲気中で加熱することにより、ダイヤモンドを損傷することなく絶縁性などを阻害する要因を除去する例（特開平6-144995号公報）、ダイヤモンドにイオン注入後、水素プラズマ処理する事によりイオン注入時の結晶の破壊を回復する例（Y.Mori他Jpn J. Appl Phys, 31(1992), L1191）などがある。しかし以上の例は、特に結晶の表面のみを改質させることを目的としており、結晶全体に関しては結晶性が向上したとの例はない。

【0007】このほか、ダイヤモンドを7GPa、1000℃以上の高温高圧下で加熱処理することによりダイヤモンドが変形することが報告されている。この方法では十分にダイヤを構成する炭素原子が移動し得ることが知られている。しかしこのような高圧下での処理には、高価な高圧装置が必要となるばかりか、一般に圧力の掛かり方が不均一であるために、常温常圧までダイヤモンド

を下ろす過程で再度欠陥が導入されてしまうという問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】天然のダイヤモンドは、結晶内部に多くの欠陥や大きな歪がある。天然IIa型ダイヤモンドは不純物が少ないものの、欠陥や歪などの結晶性に関しては良くない。そのため、加工中にキレツが入りやすく、また、超高压発生用アンビル、FT-IR用コンプレッションセル、レーザーの窓材など、ダイヤモンドとしての強度を必要とする用途に用いた時、場合によってはすぐに壊れてしまうという問題があった。また、モノクロメーターや半導体基板などは結晶性が要求されるため適用できない。これに対し、合成ダイヤモンド、特に温度差法と呼ばれる方法で合成された単結晶は、結晶性に関しては天然のものに比べてはるかに優れている。表1に各種ダイヤモンドの結晶性を、線源にCuK $\alpha$ を用いたX線回折ロックングカーブの半値幅で評価した結果を示す。

【0009】

【表1】

表1 各種ダイヤモンドのロックングカーブ半値幅

	窒素量(ppm)	ロックングカーブ半値幅(arcsec)
天然 Ia 型ダイヤモンド	~1000	7-60
天然 IIa型ダイヤモンド	<1	200-2500
合成 Ib 型ダイヤモンド	10-120	6-20
合成 IIa型ダイヤモンド	<0.1	4-6

【0010】ここでロックングカーブ半値幅は、第一結晶に合成ダイヤモンド結晶（004）を用いて2結晶法により、X線回折強度曲線（ロックングカーブ）を測定し、その曲線の半値幅を求めたものである。結晶中に欠陥や歪が多いとロックングカーブがブロード化するため、この半値幅が小さいのは、結晶性に優れていることを示す。表1より天然ダイヤモンドはIa型、IIa型ともかなり多くの欠陥や歪が存在し、合成ダイヤモンド（温度差法により合成）の方がはるかに結晶性に優れていることがわかる。合成ダイヤモンドでも合成IIa型は窒素不純物による欠陥、歪がないため、高い結晶性のものが安定して得られている。しかし、温度差法により合成された合成IIa型ダイヤモンドでもその結晶性は完全とはいえず、X線トポグラフにより結晶中の欠陥を観察すると、針状の転位欠陥が多数認められる。この欠陥は合成ダイヤモンド特有の欠陥で、通常の、温度差法による合成のIb型合成ダイヤモンドにもよく見られるものである。この結晶欠陥のため、合成IIa型ダイヤモンドでも、モノクロメーターや半導体基板など高度な結晶性が要求される用途には適用できなかった。本発明はこれ

ら従来技術の問題点を解消することができる、結晶欠陥や歪の少ない高品質のダイヤモンド単結晶を合成する方法を提供することを目的とするものである。

【0011】本発明は、上記従来の提案とは異なり、少なくとも0.1cmt以上の、好ましくは1cmt程度以上の電子材料的な用途に効率よく用いることのできる低欠陥のダイヤモンドを、比較的安価で容易に製造する方法を提供しようとするものである。本発明は、更に針状欠陥が少なく、かつ歪みのない高品質低欠陥ダイヤモンド単結晶を合成する方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記

（1）～（24）を特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶及びその合成方法によって達成することができる。

（1）針状欠陥によるエッチピットが $3 \times 10^5$ ヶ/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする無色透明な低欠陥IIa型合成ダイヤモンド単結晶。

（2）大きさが0.1カラット以上である（1）に記載の無色透明な低欠陥IIa型合成ダイヤモンド単結晶。

（3）モノクロメーター又は半導体基板用の（1）又は

(2)に記載の無色透明な低欠陥IIa型合成ダイヤモンド単結晶。

(4)温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、結晶欠陥がないダイヤモンドの単結晶を用いることを特徴とする

(1)～(3)の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(5)種結晶に、X線トポグラフにより結晶欠陥が認められないダイヤモンドを用いることを特徴とする(4)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【0013】(6)温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、少なくとも新たなダイヤモンド結晶を成長させる表面に、結晶欠陥がないダイヤモンドの単結晶を用いることを特徴とする(1)～(3)の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(7)種結晶の表面に、少なくとも新たなダイヤモンド結晶を成長させる表面に、X線トポグラフにより結晶欠陥が認められないダイヤモンドを種結晶に用いることを特徴とする(6)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(8)種結晶の表面に、少なくとも新たなダイヤモンド結晶を成長させる表面に、エッチングテストにより結晶欠陥が認められないダイヤモンドを種結晶に用いることを特徴とする(6)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(9)温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、ダイヤモンドの種結晶に、温度差法で合成したダイヤモンド単結晶より結晶欠陥のない部分を切り出した結晶片を用いることを特徴とする(1)～(3)の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(10)温度差法で合成したダイヤモンド単結晶を、X線トポグラフにより結晶欠陥の分布状態を調べ、その結果より結晶欠陥がない部分を切り出して、種結晶とすることを特徴とする(9)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

【0014】(11)温度差法で合成したダイヤモンド単結晶を板状に切り出し、この表面の結晶欠陥の分布状態をX線トポグラフにより調べ、その結果より表面に結晶欠陥がない部分を切り出して、種結晶とすることを特徴とする(9)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(12)温度差法で合成したダイヤモンド単結晶を板状に切り出し、この表面の結晶欠陥の分布状態をエッチングテストにより調べ、その結果より表面に結晶欠陥がない部分を切り出して、種結晶とすることを特徴とする

(9)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(13)温度差法により、ダイヤモンドの種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成するダイヤモンド単結晶の合成方法において、種結晶に歪が認められないダイヤモンドを用いることを特徴とする(1)～(3)の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(14)種結晶に、偏光顕微鏡観察で結晶内に歪が認められないダイヤモンドを用いることを特徴とする(13)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法。

(15)(4)～(14)の何れかに記載の方法により得られた低欠陥ダイヤモンド単結晶を低圧の非酸化性雰囲気中で1100℃以上1600℃以下の温度で加熱処理することを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

【0015】(16)加熱処理する前のダイヤモンド単結晶に弗硝酸処理を施すか、及び／または加熱処理後のダイヤモンド単結晶にグラファイト成分除去処理を施すことを特徴とする(15)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

(17)非酸化性雰囲気は酸素の分圧が10 Torr以下であることを特徴とする(15)または(16)に記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の記載の製造方法。

(18)非酸化性雰囲気は、水素を含むガスによるプラズマであることを特徴とする(15)～(17)の何れかに記載の低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

(19)0.1 ct以上のダイヤモンド単結晶を、低圧の非酸化性雰囲気中で1100℃以上1600℃以下の温度で加熱処理することを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶の製造方法。

(20)加熱処理前のダイヤモンド単結晶は、IIa型の合成ダイヤモンド単結晶であるか、及びまたは結晶性が理論X線回折強度曲線の半値幅の5倍以内の合成ダイヤモンド単結晶であることを特徴とする(19)に記載の製造方法。

【0016】(21)加熱処理する前のダイヤモンド単結晶に弗硝酸処理を施すか、及びまたは加熱処理後のダイヤモンド単結晶にグラファイト成分除去処理を施すことを特徴とする(19)または(20)に記載の製造方法。

(22)非酸化性雰囲気は酸素の分圧が10 Torr以下であることを特徴とする(19)～(21)の何れかに記載の製造方法。

(23)非酸化性雰囲気は、水素を含むガスによるプラズマであることを特徴とする(19)～(22)の何れかに記載の製造方法。

(24)請求項(19)～(23)の何れかに記載の製造方法によって製造されたことを特徴とする低欠陥ダイヤモンド単結晶。

【0017】

【発明の実施の形態】従来工業用に作られてきたIb型

では、結晶性を悪くする原因は多岐にわたっていた。中でも不純物窒素の不均一分布が結晶性に大きく影響を及ぼしており、このために種結晶にどんな単結晶を用いても、結晶性はそれほど変わり無かった。これに対し、より結晶性の高い高純度なIIa型ダイヤモンドは、窒素の影響がないため、結晶性を悪くする原因は別にある。調査の結果、針状の欠陥が結晶性悪化の主因であることがわかった。この針状の欠陥の原因について調査したところ、温度差法による合成ダイヤモンド中の線状欠陥は、ほとんどが種結晶部を起点として発生していることがわかった。図1にX線トポグラフによる観察から求めた針状欠陥の状態を示す。ところで、従来は種結晶には、直径500 $\mu$ m程度の砥粒用の合成ダイヤモンドが使われるのが一般的であった。このような粒状のダイヤモンドは膜成長法と呼ばれる方法で合成されており、500 $\mu$ m以下の小さなダイヤモンド粒しか得られないが、自形のはっきりした単結晶であるため、これまで種結晶として使われてきた。しかし、このダイヤモンドは、温度差法で合成されるダイヤモンドよりはるかに結晶欠陥が多いことがX線トポグラフの実験の結果明らかになった。この種結晶として用いたダイヤモンド粒の結晶欠陥が、図1に示すような、温度差法による合成結晶の針状欠陥の発生原因の一つと考えられる。そこで、本発明者等は、針状欠陥の低減には種結晶に欠陥の少ないものを用いると効果的であると考え、一度温度差法で合成した単結晶の欠陥のない部分を切り出し、これを種結晶としてIIa型ダイヤモンド単結晶を合成したところ、従来にない低欠陥、高品質のダイヤモンドが合成できることがわかり、本発明に至った。

【0018】すなわち、本発明は結晶欠陥の少ないダイヤモンド単結晶の合成方法であって、温度差法によるダイヤモンド単結晶合成方法において、種結晶に結晶欠陥のないダイヤモンド単結晶を用いることを特徴とする。種結晶中の欠陥の評価はX線トポグラフで行うのが好ましい。種結晶とする実際のダイヤモンドには、空孔などの点欠陥や、不純物、積層欠陥、針状欠陥、歪みといった種々の欠陥が存在する。これらの欠陥の中で、X線トポグラフで検出できる欠陥がなければよいことを見出した。X線トポグラフと呼ばれる方法は幾つもあるが、この場合は通常、ラング法と呼ばれる方法でかまわない。X線として $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用い、ダイヤモンド結晶の(220)面や(111)面などの回折による像を、ラングカメラで撮影することにより行なう。このラング法で確認できる欠陥は、撮影装置にもよるが、5 $\mu$ m程度以上で、1 $\mu$ m程度までは分解能を高めることができる。

【0019】また、種結晶の表面(成長面)部のみ欠陥がなくてもよく、種結晶表面の欠陥評価はX線トポグラフ以外に、エッチングによるエッチピットの発生状態から簡便に行うことができる。また、温度差法で合成した

ダイヤモンド単結晶は、天然ダイヤモンドや膜成長法による合成ダイヤモンド粒には見られない無欠陥部が部分的に見られ、この無欠陥部を切り出して種結晶とするのが好ましい。このとき、切り出す前にあらかじめ、X線トポグラフまたはエッチングテストにより結晶内もしくは結晶表面の分布状態を調べ、その結果より結晶内もしくは表面に欠陥のない部分を切り出して種結晶とすればよい。また、種結晶内に歪みのないものを用いても効果的で、種結晶中の歪は、偏光顕微鏡で容易に調べることができる。ここで、エッチングテストは $\text{KNO}_3$ などの熔融塩をエッチング剤として用い、白金などのルツボ内で600~700 $^{\circ}\text{C}$ の温度条件で数分~数時間ダイヤモンド結晶をエッチングして結晶表面のエッチピットの有無を目視で調べることにより行なう。

【0020】図1のA-A断面で切断したダイヤモンドを、上記の熔融塩中に浸漬すると、図2(a)のようなエッチングピットの分布状態を示した。図2(s)の断面(a)、(b)、(c)、(d)で切断した面のエッチピットの分布状態を図2(a)、(b)、(c)、(d)に示した。エッチピットは、中心部で最も密度が高く、周辺部ではエッチピットの比較的少ない部分と、ほとんどない部分が規則的に配列している。注目すべき事項は、種結晶の直上部は、エッチピットの密度が高くなる。そして、低欠陥のダイヤモンド単結晶の性能を左右するのは、前記エッチピットの密度の高い部分、即ち、エッチピットの密集部でのエッチピットの密度である。従って本発明では、エッチピットの密集部でのエッチピット数で、ダイヤモンド単結晶の性能を評価した。その結果 $3 \times 10^5$ ヶ/ $\text{cm}^2$ 以下のダイヤモンドは、モノクロメーターや半導体基板として利用できることがわかった。

【0021】一般に単結晶の結晶性を向上させる方法の一つとして、アニール処理と呼ばれる加熱処理を単結晶に施すものがある。しかし、ダイヤモンドは、構成する炭素原子間の結合エネルギーが大きく、大気圧付近では欠陥や歪みは除去することは難しいと考えられてきた。しかし本発明者らは、0.1c $\mu$ t以上の結晶性の特に優れたダイヤモンド単結晶において、非酸化性の雰囲気中で1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上1600 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱処理を行なうことにより、ダイヤモンド中に内包する欠陥や歪みが一部除去され、結晶性が向上することを見だし、モリブデンの特性X線(波長0.709nm)を用いた回折強度の半値幅(以下、X線の半値幅と略す)の減少でこのことを確認した。1100 $^{\circ}\text{C}$ 未満では、一部の点欠陥等が減少することが知られているが、X線の半値幅で確認できるほどの結晶性は向上しない。また1600 $^{\circ}\text{C}$ を越えると歪みなどは減少するものの、表面の黒鉛化が進み、表面が大きく荒れてしまうので実用的でない。

【0022】また、この加熱処理に用いるダイヤモンドとしては、IIa型のような固体状の異物を含まないこと



が必要で、かつ加熱処理前のX線の半値幅が理論半値幅の5倍以下であることが好ましい。前記した低欠陥ダイヤモンド単結晶の合成方法によって得られたダイヤモンドを加熱処理に付することができる。これにより、針状欠陥が少ない上に歪みが殆んどない良質なダイヤモンド単結晶が得られる。加熱処理されるダイヤモンド結晶中に、固体状の異物が存在すると、ダイヤモンドの熱膨張の違いにより、加熱処理後に異物を中心として歪みや欠陥が返って増えてしまう。理論半値幅の5倍を越えると、結晶中にも異物を含有していることが多く、また欠陥や歪みが多すぎて、加熱処理を行なってもX線の半値幅はほとんど変化しない。なお、加熱処理前のダイヤモンドの結晶性の判断基準として、X線の半値幅で示した。半値幅測定に用いるX線の種類は特に限定されるものではないが、測定の誤差は少なくするなどの理由から、モリブデンの特性X線（波長0.709nm）と同程度以下の波長のX線を用いることが好ましい。

【0023】加熱処理を行なう時の雰囲気としては、非酸化性雰囲気であることが必要で、酸素の分圧が10Torr以下であることが好ましい。酸素以外の成分に関しては特に限定されないが、例えば窒素やアルゴンなどの不活性ガスの他、なかでも、水素を含むガスによるプラズマを利用することが好ましい。酸素分圧が10Torrを超えるとダイヤモンド表面のグラファイト化またはエッチングが急激にすすみ、表面に凹凸が生じたり結晶の形が変わるなど、実用的ではない。加熱処理時間にもよるが、水素を含むガスによるプラズマは上記温度範囲ではほとんどダイヤモンド表面をエッチングしない。その一方で表面のグラファイト化を避け、表面の再結晶化等の効果があると本発明者らは考えている。

【0024】また加熱処理するダイヤモンド単結晶には予め硝酸処理しておくことが好ましく、加熱処理方法としては特に限定されない。例えばマイクロ波プラズマ加熱や、高周波誘導加熱、赤外線照射加熱、抵抗加熱などが挙げられる。加熱処理後にはグラファイト成分除去処理を行なうことが好ましい。グラファイト成分除去処理用としては、クロム酸処理や、硝酸と硝酸の混合液による処理法、低温での水素プラズマ処理などが挙げられる。たとえ水素プラズマ雰囲気等でも、高温での加熱により最表面などが一部グラファイト化を起こしている場合があるため、これを除去することにより、結晶性の向上化されたダイヤモンドのみを取り出すことができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を下記実施例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

（実施例1）図2にダイヤモンド合成に用いた試料室構成（温度差法）を示す。ここで炭素源1には合成ダイヤモンド粉末を用いた。溶媒2には高純度のFe及びCoを用い、溶媒組成はFe/Co=60/40（重量比）とし、種結晶溶解防止のため、炭素を約4重量%溶媒に添

加した。さらに溶媒に、窒素ゲッターとしてTiを1.5重量%添加した。そして、種結晶3には、温度差法により合成した約1カラット（直径5mm）のIb型ダイヤモンド単結晶より0.5×0.5×0.3mmに切り出したもので、X線トポグラフによる観察では結晶欠陥の見られないものを選んだ。炭素源と種結晶部に約30℃の温度差がつくように加熱用黒鉛ヒーター5内にセットし、超高压発生装置を用いて、圧力5.5GPa、温度1300℃で70時間保持して種結晶上にダイヤモンドを育成した。その結果約1カラットの無色透明な、内包物のほとんどない良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。ESRで結晶中の窒素量を測定した結果0.1ppm以下であった。紫外可視、赤外のスペクトルを測定したところ、ダイヤモンド自体の吸収以外、不純物による吸収は見られなかった。得られたダイヤモンドの偏光透過顕微鏡で偏光透過像を観察し、歪を評価した結果、ほとんど歪がないことが判った。また、第一結晶に合成ダイヤモンド結晶（004）面を用いて2結晶法によるX線回析のロッキングカーブ（X線源はCuK $\alpha$ ）の半値幅を測定したところ、4.2arcsecであった。さらにX線トポグラフにより結晶内の欠陥を観察するとほとんど欠陥が見られなかった。次に、同じダイヤモンドをKNO<sub>3</sub>溶融塩（600～700℃）中に1時間投入し、エッチピットの密集部でのエッチピットの数で評価すると2×10<sup>2</sup>ヶ/cm<sup>2</sup>であった。

【0026】（実施例2）温度差法により合成したIb型ダイヤモンドを厚み0.3mmにスライスカットし、X線トポグラフで針状欠陥の分布を観察し、欠陥の見られない部分より0.5×0.5mmの結晶片を切り出し、これを種結晶にした。この他は実施例1と同様にしてIIa型ダイヤモンドを合成した。その結果、実施例1と同様の欠陥のほとんどない高品質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。得られた結晶のエッチピット密度は、エッチピットの密集部で3×10<sup>2</sup>ヶ/cm<sup>2</sup>であった。

【0027】（実施例3）温度差法により合成したIb型ダイヤモンドを厚み0.3mmにスライスカットし、X線トポグラフにより結晶欠陥の分布を調べた。次にこれを硝酸カリウム内で650℃で1時間処理し、表面をエッチングした。X線トポグラフで見られた結晶欠陥に対応する部分にエッチピットが3×10<sup>6</sup>ヶ/cm<sup>2</sup>みられた。エッチピットの少ない部分（2×10<sup>3</sup>ヶ/cm<sup>2</sup>）より0.5×0.5mmの結晶片を切り出し、これを種結晶にした。この他は実施例1と同様にしてIIa型ダイヤモンドを合成した。その結果、欠陥の少ない（平均して5×10<sup>3</sup>ヶ/cm<sup>2</sup>のエッチピット密度の）高品質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0028】（実施例4）温度差法により合成したIb型ダイヤモンドを厚み0.3mmにスライスカットし、0.5×0.5mmの結晶片を切り出した。これらを偏



光顕微鏡で観察して歪による透過像の見られないものを選び、種結晶にした。この他は実施例1と同様にしてIIa型ダイヤモンドを合成した。その結果、欠陥の少ない(平均して $5 \times 10^3$  ケ/ $\text{cm}^2$ のエッチピット密度の)高品質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0029】(実施例5)実施例1により合成した低欠陥IIa型ダイヤモンドを厚み0.3mmにスライスカットし、 $0.5 \times 0.5$ mmの結晶片を切り出し、種結晶にした。この他は実施例1と同様にしてIIa型ダイヤモンドを合成した。その結果、実施例1と同様の欠陥のほとんどない(平均して $5 \times 10^2$  ケ/ $\text{cm}^2$ のエッチピット密度の)高品質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0030】(比較例)種結晶に市販の砥粒用合成ダイヤモンド(直径0.5mm)を用いた他は実施例1と同様にIIa型ダイヤモンドを合成、評価した。約1カラットの無色透明な、IIa型ダイヤモンド結晶が得られた。窒素不純物量0.1ppm以下で、紫外可視、赤外のスベクトルには不純物による吸収は見られなかった。しかし、偏光透過顕微鏡による歪観察で、若干の歪が認められた。また、ロッキングカーブの半値幅を測定したところ、 $5.8 \text{ arcsec}$ でやや結晶性がよくなかった。X線トポグラフにより結晶内の欠陥を観察すると多くの針状欠陥が見られた。エッチピットの密集部での密度は $5 \times 10^6$  ケ/ $\text{cm}^2$ であった。

【0031】(実施例6)温度差法により合成した、約1カラットのIb型ダイヤモンド単結晶から、 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ に切出したもので、X線トポグラフによる観察では結晶欠陥の見られないものを選んだ。これを $\text{KNO}_3$ の熔融液塩中に入れ、エッチングした。エッチピットの数約 $5 \times 10^2$  ケ/ $\text{cm}^2$ のものを種結晶として用いた。溶媒として、 $\text{Fe}/\text{Co} = 50/50$ (重量比)として、種結晶溶解防止のため、炭素を約4重量%溶媒に添加し、さらに溶媒に、窒素ゲッターとしてTiを2.0重量%添加したものをを用いた。図3に示す超高压発生装置を用いて、圧力5.2GPa、温度1320℃で60時間保持してダイヤモンドを育成した。約0.7カラットの無色透明で、しかも針状欠陥の少な

いIIa型ダイヤモンド単結晶が得られた。このダイヤモンドを、マイクロ波により、1200℃に加熱し、 $10^{-3} \text{ Torr}$ の真空下で2時間加熱した。酸素分圧は $10^{-3} \text{ Torr}$ 未満であった。その他の処理は、下記の実施例7と同様にしてサンプルを準備し、結晶性を評価した。熱処理前の半値幅は1.8秒であったが、熱処理後の半値幅は1.3秒であった。本実施例で得られたダイヤモンド単結晶は針状欠陥が好まない上に、歪みがほとんどない良質なものであった。従って、光学部品、分光結晶、モノクロメーター、レーザー窓材、アンビル、半導体基板として最適なものであった。

【0032】(実施例7)以下、本発明による結晶性向上の実施例を示す。なお、結晶性の評価にはダイヤモンドの(004)面回折を利用した。測定には $\text{MoK}\alpha_1$ 特性X線(波長0.709nm)を用い、2結晶法での回折強度曲線を測定し、その半値幅で評価した。なお、上記条件での理論半値幅は2結晶法では約1.0秒である。このほか結晶性の評価として、偏光顕微鏡による歪み観察を行ない、その結果をも併記した。用いた各試料は何れも1cm前後のもので、加熱処理は水素、窒素、アルゴンなどの雰囲気下で5時間処理を行なった。加熱方法はマイクロ波プラズマ、抵抗加熱などの方法を用いた。また、加熱処理前には弗硝酸で洗い、加熱処理後はクロム酸による結晶表面のグラファイト除去処理を行なった。

【0033】なお、比較のために、

1. 1000℃で加熱した試料
  2. 1650℃で加熱した試料
  3. 酸素分圧が $50 \text{ Torr}$ の雰囲気下で加熱処理した試料
  4. 固形状の異物を含んだまま加熱処理した試料
  5. 加熱後グラファイト除去処理を行なわなかった試料
- についても結晶性を評価した。表2は、各試料の単結晶のダイヤモンドと種類と含有異物の有無並びに加熱処理条件を示す。

【0034】

【表2】

表 2

	試料 No	ダイヤの 種類	含有 異物	加 熱 処 理 条 件				
				加熱方法	温 度	雰囲気	全圧力	酸素分圧
実 施 例	1	人工IIa	なし	マイクロ波	1100°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	2	人工IIa	なし	マイクロ波	1200°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	3	人工IIa	なし	マイクロ波	1600°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	4	人工IIb	なし	マイクロ波	1200°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	5	人工IIb	なし	マイクロ波	1500°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	6	人工IIb	なし	マイクロ波	1200°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	7	天然Ia	なし	マイクロ波	1150°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	8	天然Ia	なし	マイクロ波	1150°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	9	人工IIa	なし	マイクロ波	1100°C	H <sub>2</sub>	120Torr	10Torr
	10	人工IIa	なし	マイクロ波	1300°C	H <sub>2</sub>	120Torr	1Torr
	11	人工IIa	なし	マイクロ波	1100°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	12	人工IIa	なし	マイクロ波	1200°C	Ar	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	13	人工IIa	なし	抵抗加熱	1200°C	大気	<10 <sup>-3</sup> Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	14	人工IIa	なし	高周波	1200°C	N <sub>2</sub>	120Torr	5Torr
比 較 例	1	人工IIa	なし	マイクロ波	1000°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	2	人工IIa	なし	マイクロ波	1650°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	3	人工IIa	なし	マイクロ波	1200°C	H <sub>2</sub>	120Torr	50Torr
	4	人工IIa	なし	抵抗加熱	1200°C	大気	250Torr	50Torr
	5	人工IIa	あり	マイクロ波	1200°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr
	6	人工IIa	なし	マイクロ波	1200°C	H <sub>2</sub>	120Torr	<10 <sup>-3</sup> Torr

【0035】

【表3】

表 3

	試料 No.	補助処理		結晶性測定結果				表面 状態
		加熱前	加熱後	加熱処理前		加熱処理後		
				半値幅	歪み	半値幅	歪み	
実 施 例	1	弗硝酸	クロム酸	2.4 秒	中	1.8 秒	少	平坦
	2	弗硝酸	クロム酸	2.7 秒	多	2.2 秒	少	平坦
	3	弗硝酸	クロム酸	2.0 秒	少	1.6 秒	無	平坦
	4	弗硝酸	クロム酸	3.1 秒	多	2.5 秒	中	平坦
	5	弗硝酸	クロム酸	5.0 秒	多	4.2 秒	多	平坦
	6	弗硝酸	クロム酸	2.9 秒	多	2.5 秒	中	平坦
	7	弗硝酸	クロム酸	2.7 秒	中	2.3 秒	中	平坦
	8	弗硝酸	クロム酸	3.7 秒	多	3.3 秒	多	平坦
	9	弗硝酸	クロム酸	2.2 秒	少	1.8 秒	無	平坦
	10	弗硝酸	クロム酸	2.4 秒	中	1.7 秒	無	平坦
	11	弗硝酸	クロム酸	2.0 秒	少	1.4 秒	無	平坦
	12	弗硝酸	クロム酸	2.5 秒	中	2.2 秒	少	平坦
	13	弗硝酸	クロム酸	2.7 秒	多	2.4 秒	中	平坦
	14	弗硝酸	クロム酸	2.8 秒	多	2.5 秒	中	平坦
比 較 例	1	弗硝酸	クロム酸	2.6 秒	多	2.6 秒	少	平坦
	2	弗硝酸	クロム酸	2.9 秒	多	2.4 秒	中	荒れ
	3	弗硝酸	クロム酸	2.4 秒	中	2.7 秒	中	荒れ
	4	弗硝酸	クロム酸	2.2 秒	少	3.0 秒	少	荒れ
	5	弗硝酸	クロム酸	2.3 秒	中	9.5 秒	極多	平坦
	6	弗硝酸	なし	2.0 秒	少	2.2 秒	少	黒化

【0036】表3は加熱処理前後の補助処理と、加熱処理による結晶性の変化と表面状態を示す。表2、3によって明らかなように、試料No. 1ないし14の前記本発明方法の特徴を備えた範囲の加熱処理を施したものは、何れも結晶性が向上し、歪みの1部または全部が除去されている。上記特徴を備えない比較例試料No. 1ないし6のものは、向上が見られず、返って欠陥の増えているものもある。

【0037】

【発明の効果】本発明の合成ダイヤモンドは不純物が少なく、結晶欠陥や歪が少ないため、モノクロメーターや半導体基板など、ダイヤモンドの高度な結晶性が要求される用途に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は温度差法による合成ダイヤモンド結晶中

の針状欠陥の分布状態を示す概念図である。

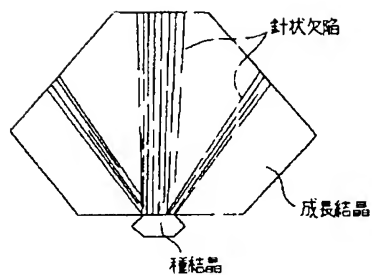
【図2】図2(s)は合成ダイヤモンド結晶の(100)面に沿った切断面(a)、b)、(c)及び(d)を示す概念図であり、図2(a)～(d)は各切断面上のエッチピットの分布状態を示す模式図である。

【図3】図3は温度差法によるダイヤモンド単結晶合成用の試料室構成を示す概略説明図である。

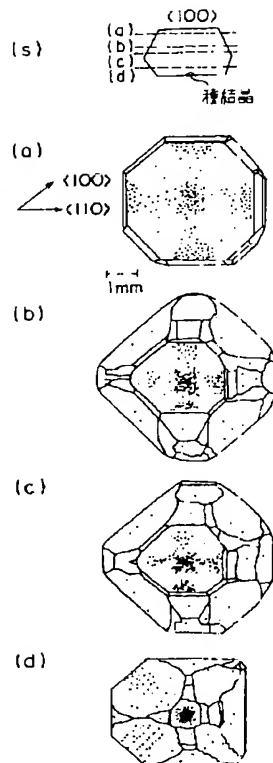
【符号の説明】

- 1：炭素源
- 2：溶媒金属
- 3：種結晶
- 4：絶縁体
- 5：黒鉛ヒーター
- 6：圧力溶媒

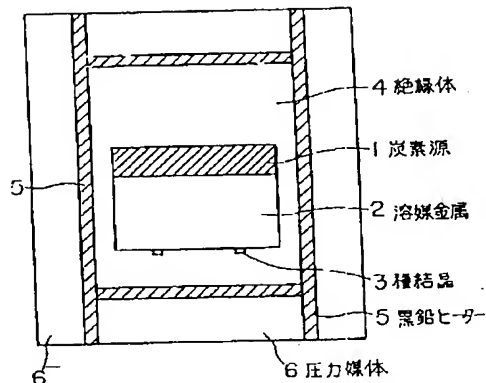
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年3月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図2】図2(e)は合成ダイヤモンド結晶の(100)面に沿った切断面(a)、(b)、(c)及び(d)を示す概念図であり、図2(a)～(d)は各切断面上のエッチピットの分布状態を示す模式図である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図2】

